Beitrag zur Kenntnis

der

Umlagerung stereo-isomerer Oxime.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Carl Bolza
aus Landau (Rheinpfalz).

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Januar 1896.

ERLANGEN.
K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).
1896.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Prof. Dr. E. Beckmann.

Frau Louise Bolza

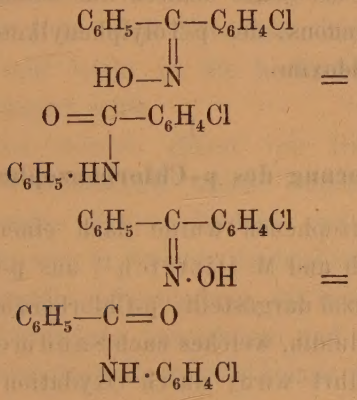
in

Dankbarkeit

gewidmet.

Über die Konstitution der stereo-isomeren Oxime wird nach Hantzsch durch die Beckmannsche Umlagerung entschieden, von der Voraussetzung aus, dass benachbarte Atomgruppen sich vorzugsweise leicht gegen einander austauschen.

Bei einem p-Chlorbenzophenonoxim kann je nach der räumlichen Lagerung der Hydroxylgruppe die Umlagerung im Sinne der folgenden beiden Gleichungen verlaufen:



Bei dieser Reaktion werden nun vielfach nicht nur die Umlagerungsprodukte erhalten, welche dem einen in Reaktion gebrachten Stereo-isomeren entsprechen sollten, sondern zum Teil auch diejenigen der anderen Modifikation. Es muss desshalb von besonderem Interesse sein, die Bedingungen genau kennen zu lernen, unter denen die Umwandlungen der Oxime ineinander zu erwarten sind.

Aus Versuchen, welche im hiesigen Laboratorium für angewandte Chemie angestellt sind, geht hervor, dass eine ganze Reihe von Veränderungen, welche an der Oximidogruppe vorgenommen werden, Übergänge zu den stereo-isomeren, sowie den konstitutions-isomeren Produkten hervorbringen können.

Hier soll die Aufmerksamkeit insbesondere auf die Säureester einiger Oxime gelenkt und dabei gezeigt werden, dass nicht allein wie früher bereits erkannt, die Einführung eines Säureradikals zu Umlagerungen führen kann, sondern auch das Wiederherausnehmen. In letzterem Falle ist bisweilen für das Endprodukt die Natur des verwendeten chemischen Agens von massgebender Bedeutung.

Als Versuchsobjekte dienten die beiden Oxime des p-Chlorbenzophenons, des p-Tolylphenylketons und endlich das Anisaldoxim.

I.

Oximierung des p-Chlorbenzophenons.

p-Chlorbenzophenon wurde nach einer Abhandlung von M. Demuth und M. Dittrich[1]) aus p-Chlorbenzoylchlorid und Benzol dargestellt. p-Chlorbenzoesäure konnte leicht aus p-Toluidin, welches nach Sandmeyer in Chlortoluol übergeführt wird, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten werden. Die so dargestellte Säure wurde alsdann mittels Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid übergeführt und nach Crafts und Friedel (mit Aluminiumchlorid) in das Keton umgewandelt.

Von diesem Keton wurden 10 gr in 100 ccm Alkohol gelöst und unter Abkühlung mit Eis und Kochsalz auf

1) Berl. B. XXIII. II. 3610.

etwa 0°, eine Lösung von 25,5 Kalihydrat in 21 gr Wasser, darauf eine solche von 10,5 gr salzsauren Hydroxylamin in 21 gr Wasser hinzugefügt. Nach 15stündigem Stehen wurde das Ganze unter starker Abkühlung, zur Abscheidung des Oxims in verdünnte Salzsäure gegossen. Die Abkühlung war nötig, um neben dem hochschmelzenden auch das niederschmelzende Oxim zu erhalten.

Durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus verdünntem 80% Alkohol wurde zunächst ein bei 154° schmelzendes Oxim erhalten, während das niederschmelzende Oxim vom Schmelzpunkt 97° in der Mutterlauge zurückblieb und aus dieser auch gewonnen wurde.

Die Fällung des Oxims sowie auch die verschiedenen Krystallisationen mussten stets in der Kälte ausgeführt werden, da beim Erwärmen das niederschmelzende Oxim sehr leicht in die hochschmelzende Modifikation umgelagert wird.

Die Oxime wurden zuerst von Beckmann und Wegerhoff[1]) untersucht, welche jedoch nur einen bei 149° schmelzenden Körper fanden. Später untersuchte die Oxime Hantzsch, welcher die hochschmelzende Verbindung als stabile α-Verbindung, die niederschmelzende als labile β-Verbindung bezeichnete und erkannt hat.

Der α-Verbindung als stabiler kommt nach Hantzsch die Formel

$$C_6H_5—C(=N—OH)—C_6H_4Cl$$

zu, sie liefert in Bestätigung der Angaben von Beckmann und Wegerhoff[2]), bei der Umlagerung das

1) Annal. der Chemie 252. 10.

2) Berl. B. XXIV. 56.

Anilid der p-Chlorbenzoesäure (Schmelzpunkt 193°), welches in p-Chlorbenzoesäure und Anilin zerfällt.

Der β-Verbindung als labiler Form kommt nach Hantzsch die Formel

$$C_6H_5—C(=N\cdot OH)—C_6H_4Cl$$

zu, sie liefert bei der Umlagerung das p-Chloranilid der Benzoesäure, welches in Benzoesäure und p-Chloranilin zerfällt.

Bekannt und untersucht von beiden Oximen sind ausser den Umlagerungen die Überführung des niederschmelzenden in das hochschmelzende Oxim, die Spaltung durch Salzsäure, die Acetylderivate und die Benzyläther beider Oxime.

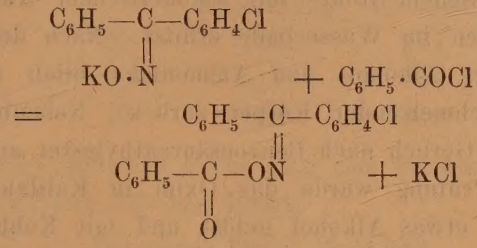
Da nun im hiesigen Laboratorium bei einigen Oximen die Behandlung mit Säurechloriden und die folgenden Verseifungen zu Umlagerungen geführt hatten, wurden auch die obigen Oxime in dieser Richtung näher studiert.

Mit Benzoylchlorid, Benzolsulfochlorid und Phenylisocyanat konnten Derivate erhalten werden, welche interessante Übergänge von beiden Oximen ineinander ermöglichten.

Benzoylderivat des α-Oxims vom Schmelzpunkte 154°.

2 gr Oxim wurden unter Zusatz von etwas Äther in Kalilauge gelöst, mit der molekularen Menge Benzoylchlorid versetzt und so lange geschüttelt bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwand. Das erhaltene Produkt wurde in Äther aufgenommen, letzterer gewaschen und getrocknet. Beim Verdunsten desselben wurde ein in weissen Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzpunkte 116° erhalten. Derselbe war löslich in Äther,

Aceton und Alkohol. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 118°.



Molekulargewichtsbestimmung in Benzol.
Gefriermethode.

gr Substanz	gr Benzol	Temperatur-Erniedrigung	Gefundenes Mol.-Gew.	Berechnet
0,081	20	0,068	297	335
0,154	20	0,113	340	—
0,272	20	0,231	338	—

Die Analyse ergab:

0,212 gr Substanz gaben 9,2 ccm feuchten Stickstoff bei 18° C. und 735 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2NCl$

Berechnet für	Gefunden
N = 4,14%	N = 4,6%.

I. Verhalten des α-Benzoylderivates gegen Natriumäthylat.

Das α-Benzoylderivat wurde in Natriumalkoholat gelöst, mit Wasser verdünnt und Kohlensäure eingeleitet. Der ausgeschiedene Körper wurde mit Äther aufgenommen und letzterer gewaschen und getrocknet.

Nach dem Verdunsten desselben wurde das α-Oxim vom Schmelzpunkt 154° zurück erhalten, dessen Identität durch Zusammenschmelzen mit α-Oxim festgestellt wurde.

2. Verhalten des α-Benzoylderivates gegen alkoholisches Ammoniak.

Ein Teil der bei 118° schmelzenden Verbindung wurde in geschlossenem Rohre mit alkokolischem Ammoniak drei Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Ammoniaks blieb ein bei 95—96° schmelzender Körper zurück. Nebenbei trat merklicher Geruch nach Benzoesäureäthylester auf. Zur weiteren Prüfung wurde das Oxim in Kalilauge mit Hülfe von etwas Alkohol gelöst und mit Kohlensäure behandelt, wodurch eine Substanz vom Schmelzpunkt 95—96° ausfiel. Diese mit β-Oxim zusammengeschmolzen, zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Das so aus der α-Verbindung erhaltene β-Oxim wurde noch weiter auf seine Identität untersucht.

Benzoylderivat des β-Oxims vom Schmelzpunkte 96°.

2 gr β-Oxim wurden in Kalilauge mit Hülfe von etwas Äther gelöst und mit der molekularen Menge Benzoylchlorid versetzt, alsdann geschüttelt bis der Geruch nach letzterem verschwunden war. Das Produkt wurde wieder in Äther aufgenommen, bei dessen Verdunsten der Körper in weissen Schuppen auskrystallisierte. Derselbe zeigte aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt bei 108°.

$$\begin{array}{l}
C_6H_5-C-C_6H_4Cl \\
\qquad\quad \| \\
\qquad\quad N\cdot OK + ClOC-H_5C_6 \quad = \\
C_6H_5-C-C_6H_4Cl \\
\qquad\quad \| \\
\qquad\quad NO-C-C_6H_5 + KCl \\
\qquad\qquad\quad \| \\
\qquad\qquad\quad O
\end{array}$$

Die Molekulargewichts- und Stickstoffbestimmung ergaben folgendes:

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol.
Gefriermethode.

gr Substanz	gr Benzol	Temperatur-Erniedrigung	Gefundenes Mol.-Gew.	Berechnet
0,103	20	0,091	277	335
0,233	20	0,171	340	—
0,312	20	0,221	349	—

0,3051 Substanz gaben 12,2 ccm feuchten Stickstoff bei 18° C. und 739 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2NCl$.

Berechnet: $N = 4{,}14\%$ Gefunden: $N = 4{,}2\%$.

1. Verhalten des β-Benzoylderivates gegen Natriumäthylat.

Diese Verbindung ebenfalls mit Natriumalkoholat behandelt, schied nach dem Zusatz von Wasser und Einleiten von Kohlensäuregas wieder das bei 96—97° schmelzende β-Oxim ab, dessen Identität durch Zusammenschmelzen festgestellt wurde. Auch hier war merklicher Geruch nach Benzoesäureäthylester aufgetreten.

2. Verhalten des β-Benzoylderivates gegen alkoholisches Ammoniak.

Ein Teil der bei 108° schmelzenden β-Verbindung wurde in derselben Weise wie die α-Verbindung mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenem Rohre im Wasserbade drei Stunden erhitzt. Nach Verdunsten des Alkohols und Ammoniaks wurde aus dieser Verbindung das niederschmelzende Oxim wieder unverändert abgespalten.

Verhalten des α- und β-Oxims gegen Benzolsulfochlorid.

a) α-Oxim Schmelzpunkt 154° wurde mit Hülfe von Kalilauge und Zusatz von etwas Äther gelöst. Alsdann

mit der molekularen Menge Benzolsulfochlorid versetzt und solange geschüttelt bis der Geruch nach Benzolsulfochlorid verschwand. Beim Verdunsten des Äthers schied sich ein weisser Körper ab, der aus heissem Alkohol in weissen Schuppen krystallisierte und bei 197° schmolz. In Äther und kaltem Alkohol war derselbe sehr wenig löslich.

b) β-Oxim Schmelzpunkt 97° in derselben Weise behandelt lieferte einen Körper, der schon äusserlich in Bezug auf Krystallform dem erstern ähnlich war und auch denselben Schmelzpunkt hatte. Mit dem Körper des α-Oxims zusammengeschmolzen blieb der Schmelzpunkt konstant, ein Zeichen, dass hier aus beiden Oximen derselbe Körper entstanden war.

Zur weiteren Untersuchung wurden diese Körper in Natriumalkoholat gelöst. Doch schied sich nach mehrstündigem Stehen auf Zusatz von Wasser derselbe Körper wieder ab, auch blieb das Filtrat beim Einleiten von Kohlensäure vollständig klar, ein Zeichen, dass Oxim nicht zurückgebildet worden war. Mit alkoholischem Ammoniak in der bisherigen Weise behandelt konnte gleichfalls keine Oximbildung konstatiert werden.

Es wurde nun weiter auf einen eventuellen Gehalt an Schwefel geprüft und hierbei zeigte es sich, dass weder die qualitative Analyse mittels Nitroprussidnatrium, noch die quantitative Analyse (nach der Cariusschen Methode) einen Gehalt an Schwefel in beiden Verbindungen ergaben.

Hieraus geht hervor, dass keine Benzolsulfoderivate entstanden waren, sondern, dass sich aus beiden Oximen das Anilid der p-Chlorbenzoesäure gebildet hatte. Wie oben angegeben, ist dieses Umlagerungsprodukt schon durch Einwirken von Phosphorpentachlorid auf das hoch-

schmelzende Oxim erhalten worden. Das Anilid wurde in derselben Weise hergestellt. Mit beiden Körpern zusammengeschmolzen blieb der Schmelzpunkt konstant bei 196°. Die Identität beider Körper ist somit erwiesen.

Synthese des p-Chloranilids der Benzoesäure.

Zum Nachweis, dass auch aus dem β-Oxim das Anilid der p-Chlorbenzoesäure durch Einwirken von Benzolsulfochlorid entstanden war, wurden molekulare Mengen p-Chloranilin und Benzoylchlorid in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Kalilauge zusammengebracht und solange geschüttelt bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Nach Verdunsten des Äthers krystallisierte das p-Chloranilid der Benzoesäure vom Schmelzpunkt 183° aus. Mit dem aus β-Oxim erhaltenen 196° Körper zusammengeschmolzen, trat bedeutendes Sinken des Schmelzpunktes ein, ein Zeichen, dass beide Körper verschieden waren.

Nach Hantzsch[1]) ist das β-Oxim die labile Form und liefert bei der Beckmannschen Umlagerung das p-Chloranilid der Benzoesäure. Doch gelingt dies nach Hantzsch ziemlich schwer und erst bei —10°, da das β-Oxim sehr leicht sich in das α-Oxim umlagert.

I. Umlagerung des aus der α-Benzoylverbindung mittels alkoholischem Ammoniak erhaltenen β-Oxims 97°.

Ein Teil des aus dem α-Benzoylderivate mittels alkoholischen Ammoniak erhaltenen β-Oxims wurde in wasserfreiem Äther gelöst und mit Phosphorpentachlorid (molekulare Mengen) versetzt, wobei sich eine starke

1) B. B. XXIV. 56.

Reaktion zeigte. Nach einiger Zeit wurde das Ganze mit Sodalösung geschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und der sich aus dieser abscheidende Körper aus Alkohol umkrystallisiert. Derselbe schmolz zwischen 160—162°. Hantzsch fand diesen aus β-Oxim bei 160° schmelzend.

2. Umlagerung des durch fraktionierte Krystallisation erhaltenen β-Oxims 97°.

Das durch fraktionierte Krystallisation erhaltene β-Oxim in derselben Weise behandelt, lieferte einen bei 162° schmelzenden Körper. Mit ersterem zusammengeschmolzen, blieb der Schmelzpunkt konstant. Es sind also aus beiden β-Oximen die gleichen Umlagerungsprodukte entstanden.

Spaltung der Anilide mit Salzsäure.

1. Das bei 196° schmelzende Umlagerungsprodukt wurde zur weiteren Untersuchung mit Salzsäure im Schiessofen bei 150° 4 Stunden erhitzt. Hierbei trat, wie bereits von Hantzsch nachgewiesen, eine Spaltung in p-Chlorbenzoesäure vom Schmelzpunkt 236—237° und Anilin ein. Die Identität der Säure wurde durch Zusammenschmelzen mit p-Chlorbenzoesäure festgestellt, während Anilin durch die Chlorkalk-Reaktion nachgewiesen wurde.

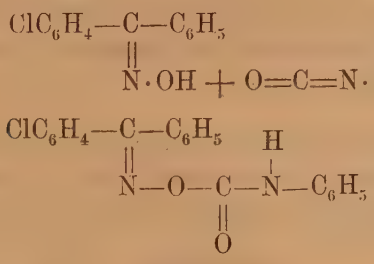
2. Das Umlagerungsprodukt des β-Oxims aus α-Benzoylderivat Schmelzpunkt 162° in gleicher Weise behandelt, lieferte zunächst ein Gemisch von p-Chlorbenzoesäure und Benzoesäure, welches bei 198—200° schmolz. Die Säuren wurden durch Sublimation getrennt und die Identität dieser Säuren durch Zusammenschmelzen mit p-Chlorbenzoesäure und Benzoesäure festgestellt.

3. Das Umlagerungsprodukt des β-Oxims aus fraktionierter Krystallisation gewonnen, lieferte ebenso behandelt, dieselben Resultate, wie unter 2 angegeben wurde.

Es ist somit wieder der Beweis geliefert, dass das aus der α-Benzoylverbindung mit alkoholischem Ammoniak erhaltene β-Oxim, mit dem direkt erhaltenen β-Oxim identisch ist.

Phenylisocyanat-Verbindung des α-Oxims. Schmelzpunkt 154°.

α-Oxim wurde in wasserfreiem Benzol gelöst und mit der molekularen Menge Phenylisocyanat versetzt. Nach öfterem Umschütteln und mehrstündigem Stehen, schied sich beim Verdunsten des Benzols ein Körper ab, der unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 172° schmolz. Derselbe war in Alkohol und Äther fast unlöslich und konnte nur aus heissem Benzol, in dem er ebenfalls schwer löslich war, umkrystallisiert werden. Er schied sich als weisse Krystallmasse ab und zeigte den Schmelzpunkt 176°, ebenfalls unter teilweiser Zersetzung.



Es hat sich in diesem Falle das Additionsprodukt gebildet, dem obige Formel zukommt.

Molekulargewichtsbestimmung in Phenol.
Gefriermethode.

gr Substanz	gr Phenol	Temperatur-Erniedrigung	Gefundenes Mol.-Gew.	Berechnet
0,054	18	0,085	248	350
0,141	18	0,160	342	—
0,185	18	0,21	342	—

0,205 gr Substanz gaben 15,2 ccm feuchten Stickstoff bei 21° C. und 737 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{15}N_2O_2Cl$.

Berechnet: $N = 8\%$ Gefunden: $N = 7{,}9\%$.

1. Verhalten gegen Natriumäthylat.

In Natriumäthylat gelöst fiel beim Verdünnen mit Wasser und Einleiten von Kohlensäuregas wieder das bei 154° schmelzende α-Oxim aus, dessen Identität durch Zusammenschmelzen festgestellt wurde.

2. Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak.

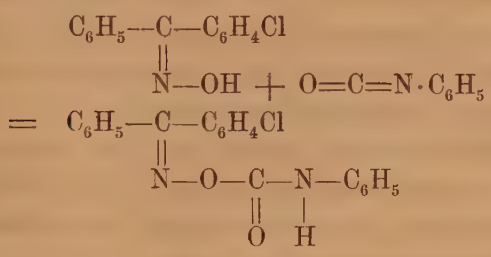
Dieselbe Verbindung mit alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade drei Stunden erhitzt, ergab nach dem Verdunsten des Alkohols analog der α-Benzoylverbindung wieder das bei 97° schmelzende Oxim. Mit β-Oxim zusammengeschmolzen blieb der Schmelzpunkt konstant. Es hat sich also auch in diesem Falle durch Einwirken von alkoholischem Ammoniak das niederschmelzende Oxim gebildet.

Phenylisocyanat-Verbindungen der beiden β-Oxime
(aus fraktionierter Krystallisation, aus Rohoxim, und durch alkoholisches Ammoniak aus α-Verbindung.)

1. Darstellung.

Beide Oxime wurden in gleicher Weise wie das α-Oxim mit Phenylisocyanat behandelt und lieferten beim

Verdunsten des Benzols Körper, die zunächst schon in Benzol leichter löslich waren und auch aus diesem umkrystallisiert wurden. Beide waren in Alkohol und Äther fast unlöslich. Der Schmelzpunkt beider lag zwischen 150 und 160°, konnte jedoch, da sich beide Substanzen stark zersetzten, nicht gut beobachtet werden. Zusammengeschmolzen lag der Schmelzpunkt ebenfalls zwischen 150 und 160°.



Molekulargewichtsbestimmung in Phenol.
Gefriermethode.

gr Substanz	gr Phenol	Temperatur-Erniedrigung	Gefundenes Mol.-Gew.	Berechnet
0,09	18	0,122	300	350
0,144	18	0,156	372	—
0,211	18	0,228	355	—

0,212 gr Substanz gaben 15,2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° C. und 735 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{15}N_2O_2Cl$.

Berechnet: $N = 8\%$ Gefunden: $N = 7{,}6\%$.

2. Verhalten gegen Natriumäthylat.

Beide lieferten mit Natriumalkoholat behandelt, beim Einleiten von Kohlensäure wieder die niederschmelzenden Oxime.

3. Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak.

Beide mit alkoholischem Ammoniak im Wasserbade drei Stunden erhitzt, lieferten wieder die niederschmelzenden Oxime.

Verhalten der Oxime selbst gegen alkoholisches Ammoniak.

Zum Schluss wurden noch das α- und β-Oxim mit alkoholischem Ammoniak im Wasserbade drei Stunden erhitzt. Nach Verdunsten des Alkohols wurden beide Oxime wieder unverändert zurückerhalten.

Da früher bei der Spaltung die hier angewandte Temperatur nicht überschritten ist, würde primär gebildetes β-Oxim eine nachträgliche Umwandlung in α-Oxim nicht haben erfahren können.

II.

Oximierung des p-Tolylphenylketons.

Das Keton wurde nach einer Vorschrift von Elbs[1]) dargestellt. Die Oximierung wurde nach den Angaben von Hantzsch[2]) vorgenommen.

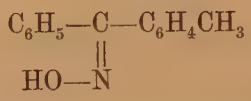
20 gr p-Tolylphenylketon wurden in wässerigem Alkohol gelöst, dieser Lösung 20 gr salzsaures Hydroxylamin und nach Auwers 34 gr gelöstes Ätzkali zugesetzt. Das Ganze wurde bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen gelassen und dann zur Abscheidung des rohen Oximes in verdünnte Salzsäure eingetragen. Das sich hierbei abscheidende Oxim wurde durch Absaugen getrocknet und nach den Angaben von Hantzsch in Eisessig gelöst. Dieser gesättigten Eisessiglösung wurde vorsichtig Wasser zugesetzt und die beiden Oxime durch fraktionierte Krystallisation getrennt. Auf diese Weise war es möglich zwei Oxime zu erhalten und zwar eines, dessen Schmelzpunkt über 140° lag und das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig auf den Schmelzpunkt 154° gebracht wurde. Das aus den letzten Fraktionen erhaltene Oxim wurde ebenfalls aus Eisessig umkrystallisiert und zum Schmelzpunkt 116° gebracht. Die Oxime sind in der angeführten Weise von Hantzsch getrennt worden, nachdem schon vorher Beckmann

1) Journ. f. Chemie 35. 466.
2) Berl. B. XXIII. 2325.

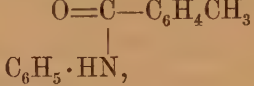
und Wegerhoff sowie Auwers ein bei 140° schmelzendes Oxim erhalten und untersucht hatten.

Nach Hantzsch bildet das hochschmelzende Oxim die stabile, das niederschmelzende Oxim die labile Form; erstere bezeichnet er mit α- letztere mit β-Verbindung.

α-Oxim

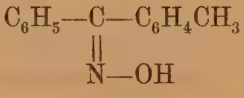


liefert, wie bereits Beckmann und Wegerhoff nachweisen, bei der Umlagerung des Anilid der p-Tolylsäure vom Schmelzpunkt 140—145°

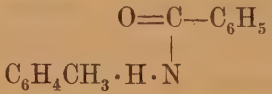


welches in p-Tolylsäure und Anilin gespalten wird.

β-Oxim



liefert das p-Toluid der Benzoesäure



und wird in p-Toluidin und Benzoesäure gespalten.

Bekannt und bereits hergestellt sind ausser den Umlagerungsprodukten, die Acetylverbindungen, die Benzyläther und Phenylisocyanatverbindungen. Ferner ist von Hantzsch beobachtet worden, dass das hochschmelzende Oxim beim Behandeln mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung bei 140° sich in das β-Oxim umlagert.

Aus den früher mitgeteilten Gründen erschien auch hier ein näheres Studium der Säure- und Phenylisocyanatverbindungen wünschenswert.

Benzoylderivat des α-Oxims vom Schmelzpunkt 154°.

α-Oxim wurde in Kalilauge unter Zusatz von etwas Äther gelöst und mit der molekularen Menge Benzoylchlorid versetzt, alsdann solange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Nach Verdunsten des Äthers schied sich ein krystallinischer Körper ab. Derselbe war leicht löslich in Benzol und Äther und wurde aus Benzol mit Hülfe von Petroläther in weissen Nadeln krystallisierenden vom Schmelzpunkt 115° erhalten.

$$C_6H_4CH_3—C(=N\cdot OK)—C_6H_5 + ClOC\cdot C_6H_5 = C_6H_4CH_3—C(=N\cdot O—CO—H_5C_6)—C_6H_5 + KCl$$

Die Molekulargewichts- und Stickstoffbestimmungen ergaben folgendes:

Wegen der leichten Löslichkeit des Körpers in Benzol wurde der Versuch gemacht, die Molekulargewichtsbestimmung mit Hülfe von Benzol nach der Gefriermethode vorzunehmen. Doch wurde bei diesem Versuch die Beobachtung gemacht, dass statt einer steten Temperaturerniedrigung, ein konstantes Steigen des Thermometers eintrat, was wohl auf einem teilweisen Mitausgefrieren des Körpers in Benzol beruhen dürfte.

Das Molekulargewicht wurde infolgedessen in Eisessig bestimmt.

Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig. Gefriermethode.

gr Substanz	gr Eisessig	Temperatur-Erniedrigung	Gefundenes Mol.-Gew.	Berechnet
0,123	20	0,075	319	315
0,205	20	0,142	282	—
0,312	20	0,198	304	—

0,2953 gr Substanz gaben 11,6 ccm feuchten Stickstoff bei 20° C. und 736 mm Druck.

Berechnet für die Formel $C_{21}H_{17}O_2N$.

Berechnet: $N = 4{,}4\%$ Gefunden: $N = 4{,}8\%$.

1. Verhalten gegen Natriumäthylat.

Ein Teil dieses Körpers in Natriumalkoholat gelöst, gab beim Einleiten von Kohlensäure wieder das bei 154° schmelzende α-Oxim.

2. Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak.

a) In der Kälte.

α-Benzoylderivat wurde bei 15stündigem Einwirken von alkoholischem Ammoniak in der Kälte nur teilweise verseift. Der nach Verdunsten des Alkohols bleibende Rückstand musste deshalb mit Kalilauge behandelt werden, aus welcher Lösung wieder das hochschmelzende Oxim durch Einleiten von Kohlensäure abgeschieden wurde.

b) In der Wärme.

Derselbe Körper mit alkoholischem Ammoniak im Wasserbade drei Stunden erhitzt, lieferte beim Verdunsten des Alkohols analog der α-Benzoylverbindung des p-Chlorbenzophenonoxims wieder das niederschmelzende β-Oxim 116°, dessen Identität durch Zusammenschmelzen festgestellt wurde.

Benzoylderivat des β-Oxims vom Schmelzpunkt 116°.

β-Oxim in der beim α-Oxim angegebenen Weise mit Benzoylchlorid behandelt, gab beim Verdunsten des Äthers eine harzige Masse, welche aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisierte. Durch wiederholtes Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt 102° erreicht. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol.

$$C_6H_5—C(=NOK)—C_6H_4CH_3 + ClOC\cdot H_5C_6 =$$
$$C_6H_5—C(=N\cdot O—C(=O)—H_5C_6)—C_6H_4CH_3 + KCl$$

Die Molekulargewichtsbestimmung dieser Verbindung konnte in Benzol ausgeführt werden.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol. Gefriermethode.

gr Substanz	gr Benzol	Temperatur-Erniedrigung	Gefundenes Mol.-Gew.	Berechnet
0,100	20	0,08	312	315
0,203	20	0,16	318	—
0,314	20	0,261	327	—

0,2834 gr Substanz gaben 11,6 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 740 mm Druck.

Berechnet für die Formel $C_{21}H_{17}O_2N$.

Berechnet: N = 4,4% Gefunden: N = 4,7%.

1. Verhalten gegen Natriumäthylat.

In Natriumalkoholat gelöst wurde aus dieser Verbindung mittels Kohlensäure wieder das niederschmelzende β-Oxim abgeschieden.

2. Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak.

Derselbe Körper mit alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade drei Stunden erhitzt, lieferte gleichfalls wieder das niederschmelzende β-Oxim vom Schmelzpunkt 116°.

Behandeln des α-Oxims, Schmelzpunkt 154° mit Benzolsulfochlorid.

α-Oxim wurde in Kalilauge unter Zusatz von etwas Äther gelöst und mit der molekularen Menge Benzolsulfochlorid versetzt.

Das Ganze wurde sodann bis zum Verschwinden des Benzolsulfochloridgeruches geschüttelt, die ätherische Lösung gewaschen, getrocknet und der sich beim Verdunsten dieser Lösung abscheidende Körper aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Derselbe krystallisierte in gelblich-weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 141°.

Zunächst wurde nun untersucht, ob hier eine Benzolsulfonverbindung entstanden war oder ob sich auch hier wie beim p-Chlorbenzophenonoxim das Umlagerungsprodukt gebildet hatte.

Der qualitative Nachweis von Schwefel führte zu einem negativen Resultate. Es war somit klar, dass sich das Umlagerungsprodukt gebildet hatte. Nach Hantzsch liegt der Schmelzpunkt bei 145°.

Spaltung des Umlagerungsproduktes mit Salzsäure.

Ein Teil des bei 141° schmelzenden Anilids wurde mit concentrierter Salzsäure in geschlossenem Rohre drei Stunden auf 150° erhitzt. Beim Erkalten der Röhre schieden sich bereits Krystalle ab, welche in Äther aufgenommen wurden und so von der salzsauren Lösung getrennt wurden. Nach Verdunsten des Äthers blieben

Krystalle zurück, welche bei 175° schmolzen und die durch Zusammenschmelzen mit p-Tolylsäure Schmelzpunkt 178° als solche erkannt wurden.

Hierauf wurde die salzsaure Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung behandelt. Diese Lösung wurde sodann filtriert und aus derselben mittels Salzsäure ein Körper abgeschieden, der bei 107° schmolz. Derselbe wurde zur näheren Untersuchung mit Anilinsulfon (Schmelzpunkt 109°) zusammengeschmolzen. Der Schmelzpunkt beider wurde bei 109° gefunden. Es dürften somit beide Körper identisch sein.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass durch Einwirken von Benzolsulfochlorid auf α-Oxim das Umlagerungsprodukt des genannten Oximes entsteht, welches, wie bereits Hantzsch[1]) angiebt, in Anilin und p-Tolylsäure gespalten wird.

Behandeln des β-Oxims vom Schmelzpunkt 116° mit Benzolsulfochlorid.

β-Oxim in derselben Weise mit Benzolsulfochlorid behandelt, schied beim Verdunsten der ätherischen Lösung einen öligen, allmählich erstarrenden Körper ab, der sich leicht in Alkohol und Äther löst. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol wurde dessen Schmelzpunkt auf 119° gebracht. Auch hier führte der Versuch, Schwefel qualitativ nachzuweisen, zu einem negativen Resultate. Es hatte sich auch hier kein Benzolsulfonderivat gebildet, sondern es war das Umlagerungsprodukt des β-Oxims entstanden, dessen Schmelzpunkt nach Hantzsch zwischen 120—123° liegt.

1) Berl. Ber. XXIV. II. 56.

Spaltung des Umlagerungsproduktes mit Salzsäure.

Der bei 119° schmelzende Körper wurde ebenfalls mit Salzsäure in geschlossenem Rohre drei Stunden auf 150° erhitzt. Beim Erkalten der Röhre schieden sich Krystalle ab, welche in Äther aufgenommen und so von der salzsauren Lösung getrennt wurden. Beim Verdunsten des Äthers schieden sich Krystalle ab, deren Schmelzpunkt zwischen 120—140° lag und die nach Hantzsch ein Gemisch von Benzoesäure und p-Tolylsäure sein mussten. Um beide Säuren nachweisen zu können, wurde die Substanz zwischen 2 Uhrgläsern auf dem Wasserbade erwärmt und alsbald sublimierte die Benzoesäure an das Deckglas, während die p-Tolylsäure zurückblieb. Durch Zusammenschmelzen mit den betreffenden Säuren wurde die Identität beider Säuren festgestellt.

Die salzsaure Lösung wurde, wie zuvor schon angegeben, zur Trockne verdampft und in gleicher Weise mit Benzolsulfochlorid behandelt. Aus der alkalischen Lösung wurde auf Zusatz von Salzsäure ein Körper vom Schmelzpunkt 112° abgeschieden, der durch Zusammenschmelzen mit Toluidinsulfon, Schmelzpunkt 115°, als solches konstatiert wurde.

Es ist somit auch hier bewiesen, dass durch Einwirken von Benzolsulfochlorid auf β-Oxim das Umlagerungsprodukt dieses Körpers entsteht.

Phenylisocyanatverbindung des α-Oxims vom Schmelzpunkt 154°.

Molekulare Mengen Oxim wurden in wasserfreiem Benzol gelöst und solange mit Phenylisocyanat geschüttelt, bis der Geruch nach letzterem verschwand. Hierbei

schied sich der schon von Hantzsch[1]) untersuchte Körper vom Schmelzpunkte 180° ab. Derselbe ist in Äther und Benzol fast unlöslich und konnte nur aus heissem Alkohol umkrystallisiert werden.

1. Verhalten gegen Natriumäthylat.

In Natriumalkoholat gelöst, lieferte dieser Körper beim Einleiten von Kohlensäure wieder das hochschmelzende α-Oxim.

2. Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak.

Mit alkoholischem Ammonik auf dem Wasserbade drei Stunden erhitzt, lieferte auch diese Verbindung wieder das niederschmelzende Oxim.

Phenylisocyanatverbindung des β-Oxims, Schmelzpunkt 116°.

β-Oxim in gleicher Weise mit Phenylisocyanat behandelt ergab einen Körper, der bei 175° schmolz und der in Bestätigung der Angaben von Hantzsch durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol sich in das α-Derivat umlagerte.

Das Gemisch des α-Derivates, Schmelzpunkt 180°, und des β-Derivates, Schmelzpunkt 175°, zusammengeschmolzen geben einen bedeutend erniedrigten Schmelzpunkt.

1. Verhalten gegen Natriumäthylat.

Aus einer Lösung in Natriumalkoholat wurde durch Kohlensäure wieder das niederschmelzende Oxim abgespalten.

---

1) Berl. B. XXIII. II. 2779.

2. Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak.

Mit alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade erwärmt, lieferte diese Verbindung wieder das niederschmelzende β-Oxim.

Verhalten des α-Oxims, Schmelzpunkt 154°, gegen alkoholisches Ammoniak.

Zum Schlusse wurden auch hier noch die Oxime selbst hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber alkoholischem Ammoniak geprüft und hierbei folgendes gefunden:

1. α-Oxim in der Kälte mit alkoholischem Ammoniak blieb nach 15stündigem Stehen unverändert.

2. α-Oxim drei Stunden mit alkoholischem Ammoniak im Wasserbade behandelt, blieb ebenfalls unverändert.

Verhalten des β-Oxims, Schmelzpunkt 116°, gegen alkoholisches Ammoniak.

β-Oxim in der gleichen Weise wie α-Oxim behandelt, blieb gleichfalls in der Kälte wie in der Wärme unverändert.

III.

Verhalten der Anisaldoxime gegen alkoholisches Ammoniak.

α-Anisaldoxim wurde nach den Angaben von Westenberger[1]) durch Eintragen molekularer Mengen Anisaldehyd und salzsauren Hydroxylamins in Kalilauge dargestellt. Das Oxim wurde alsdann durch Einleiten von Kohlensäure abgeschieden. Westenberger giebt den Schmelzpunkt 45° an, doch wurde auch hier durch Umkrystallisieren aus Äther der Schmelzpunkt bei 61° erreicht, wie dieser bereits in der Abhandlung von Goldschmidt[2]) und Polonowska[2]) angegeben ist.

Nach Beckmann giebt die Behandlung mit Salzsäure ein Isomeres vom Schmelzpunkt 130°.

Weiteres über die Oxime selbst und die verschiedenen Äther findet sich in den Abhandluugen von Beckmann[3]) sowie von Goldschmidt[4]).

Aus diesen Abhandlungen geht herver, dass das bei 61° schmelzende Oxim die stabile Verbindung ist, welcher nachstehende Formel zukommt:

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH$$
$$\|$$
$$HO \cdot N.$$

1) Berl. B. XVI. 2993.
2) Berl. B. XX. 2407.
3) Berl. B. XXIII. 1687.
4) Berl. B. XXIII. 2165.

Der bei 130° schmelzenden Verbindung als labiler kommt folgende Formel zu:

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(=NOH)H.$$

Untersucht sollte hier werden wie sich diese beiden Oxime selbst, die α-Benzoylverbindung und die β-Acetyverbindung gegen alkoholisches Ammoniak verhalten, wenn sie unter denselben Verhältnissen wie die bereits beschriebenen Oxime des p-Chlorbenzophenons und des p-Tolylphenylketons mit diesem behandelt werden.

Diese Versuche ergeben folgendes:

1. α-Oxim in der Kälte mit alkoholischem Ammoniak behandelt lieferte nach 15stündigem Stehen mit diesem wieder das bei 61° schmelzende α-Oxim.

2. α-Oxim in der bisherigen Weise mit alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade erwärmt, lieferte gleichfalls wieder das bei 61° schmelzende α-Oxime.

Verhalten des α-Benzoylderivates gegen alkoholisches Ammoniak.

α-Benzoylderivat vom Schmelzpunkt 106°.

1. in der Kälte mit alkoholischem Ammoniak behandelt lieferte nach 15stündigem Einwirken des letztern nach dem Verdunsten des Alkohol einen Körper, der bei 80° schmolz. Es war hier bloss eine teilweise Zersetzung des α-Derivates erfolgt. Der Rückstand wurde deshalb mit Kalilauge behandelt und in die alkalische Lösung Kohlensäure eingeleitet. Hierbei wurde wieder das niederschmelzende α-Oxim ausgeschieden.

2. Derselbe Versuch in der Wärme ausgeführt, lieferte nach dreistündigem Erhitzen im Wasserbad ebenfalls wieder das niederschmelzende α-Oxim.

Umlagerung des α-Oxims in das labile β-Oxim vom Schmelzpunkt 130°.

α-Oxim vom Schmelzpunkt 61°[1]) wurde in wasserfreiem Benzol gelöst und in diese erwärmte Lösung getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Das sich abscheidende Chlorhydrat des Oxims wurde mit Sodalösung behandelt und das freie Oxim in Äther aufgenommen.

Nach Verdunsten des Äthers blieb das bei 130° schmelzende Oxim zurück.

Verhalten des β-Oxims vom Schmelzpunkt 130° mit alkoholischem Ammoniak.

1. β-Oxim wie bisher 15 Stunden in der Kälte mit alkoholischem Ammoniak behandelt blieb unverändert.

2. β-Oxim in der bisherigen Weise im Wasserbade 3 Stunden erhitzt ging in die stabile Form des Oxims vom Schmelzpunkt 61° über.

Verhalten der β-Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 64° gegen alkoholisches Ammoniak.

Zum Schluss wurde noch die Acetylverbindung des β-Anisaldoxims vom Schmelzpunkt 64°[2]) nach den Angaben von Hantzsch, durch Einwirken von Essigsäureanhydrid auf β-Anisaldoxim dargestellt und diese Verbindung gleichfalls mit alkoholischem Ammoniak 15 Stunden in der Kälte behandelt.

Doch konnte bei diesem Versuche keine Umwandlung in die α-Verbindung konstatiert werden, sondern das hochschmelzende β-Oxim vom Schmelzpunkt 130° wurde wieder unverändert zurückerhalten.

1) Berl. B. XXIII. 1688.

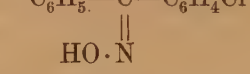
2) Berl. B. XXIV. 41.

Zusammenfassung.

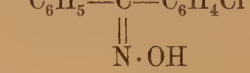
Die Untersuchung hat im wesentlichen folgendes ergeben:

Von den beiden Oximen des p-Chlorbenzophenons,

stabiles vom Schmelzpunkt 154°



labiles vom Schmelzqunkt 97°



wurden dargestellt:

1. Die Benzoylderivate des stabilen Oxims vom Schmelzpunkt 118°, und des labilen vom Schmelzpunkt 108°,

2. Die Phenylisocyanatverbindungen des stabilen Oxims vom Schmelzpunkt 172° und des labilen vom Schmelzpunkt 150—160°,

3. wurde versucht in beide Oxime den Phenylsulfonrest einzuführen.

Alkoholisches Natrium scheidet aus den Benzoyl- und Phenylisocyanatverbindungen die ursprünglichen Oxime wieder ab, wenn die äussern Bedingungen nicht eine Veränderung und Umlagerung an und für sich veranlassen.

Alkoholisches Ammoniak dagegen führt in allen Fällen zum labilen Oxim, trotzdem äussere Bedingungen eingehalten sind, unter denen freies hochschmelzendes,

sogenanntes stabiles Oxim nicht in niederschmelzendes sog. labiles Oxim umgelagert werden kann.

Phenylsulfochlorid hat nicht zu Säurederivaten geführt, vielmehr tritt in beiden Fällen alsbald Umlagerung zu demselben Anilid ein, welches aus hochschmelzendem stabilen Oxim sonst hervorgeht. Die Konstitution der erhaltenen Anilide wurde auf synthetischem Wege kontrolliert.

II.

Aus p-Tolylphenylketon wurden beide Oxime dargestellt:

stabiles vom Schmelzpunkt 154°

$$C_6H_5-C(=N\cdot HO)-C_6H_4CH_3$$

labiles vom Schmelzpunkt 116°

$$C_6H_5-C(=HO\cdot N)-C_6H_4\cdot CH_3$$

ferner folgende Derivate:

1. Die Benzoylderivate des stabilen Oxims vom Schmelzpunkt 115°, und des labilen vom Schmelzpunkt 102°,

2. die Phenylisocyanatverbindungen des stabilen Oxims vom Schmelzpunkt 180°, und des labilen vom Schmelzpunkt 175°,

3. wurde hier ebenfalls versucht den Phenylsulfonrest einzuführen.

Alkoholisches Natron scheidet auch hier aus den Benzoyl- und Phenylisocyanatverbindungen die ursprünglichen Oxime wieder ab, wenn die äusseren Bedingungen nicht eine Veränderung und Umlagerung an und für sich veranlassen.

Alkoholisches Ammoniak führt auch hier in allen Fällen zum labilen Oxim, trotzdem äussere Bedingungen eingehalten sind, unter denen freies, hochschmelzendes, sogenanntes stabiles Oxim, nicht in niederschmelzendes sog. labiles Oxim umgelagert werden kann.

Phenylsulfochlorid führt auch bei diesen Oximen nicht zu Säurederivaten, vielmehr tritt in beiden Fällen Umlagerung zu den Aniliden, sowohl dem des hochschmelzenden stabilen, als auch dem des niederschmelzenden labilen Oxims ein. Die Konstitution beider Anilide wurde auf synthetischem Wege kontrolliert.

Hieraus geht hervor, dass mit Ausnahme des kleinen Unterschiedes im Verhalten gegenüber Benzolsulfochlorid beide Oxime und deren Derivate durchweg analoges Verhalten zeigen. Dies ist um so auffälliger, als es sich in einem Falle um einen Körper mit negativen Substituenten, im andern Falle um einen solchen mit positiven Substituenten in derselben Parastellung handelt.

III.

Von den Anisaldoximen,

stabiles vom Schmelzpunkt 61°

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH$$
$$\|$$
$$HO \cdot N$$

labiles vom Schmelzpunkt 130°

$$CH_3O—C_6H_4 \cdot CH$$
$$\|$$
$$N \cdot OH$$

wurde nur das Benzoylderivat der α-Verbindung vom Schmelzpunkt 160° und das Acetylderivat der β-Verbindung vom Schmelzpunkt 64° auf ihr Verhalten gegen-

über Natriumalkoholat und alkokolischem Ammoniak geprüft.

Dabei ergab sich, dass hier aus den Säurederivaten durch alkoholisches Ammoniak die zugehörigen Oxime erhalten werden und unter Umständen, welche die Oxime an sich unverändert lassen, stereo-chemische Umlagerungen nicht eintreten.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Beckmann, für die liebenswürdige Unterstützung, sowie für das stets bezeugte Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 14. März 1867 in Landau als Sohn des dort lebenden Apothekers Carl Bolza geboren, besuchte ich Carl Bolza, katholischer Konfession, in Landau die Volksschule und das Gymnasium. Nach dreijähriger Lehrzeit legte ich in Darmstadt die Apothekergehülfenprüfung ab und bezog, nachdem ich weitere drei Jahre als Apothekergehülfe thätig war, die Universität Würzburg, woselbst ich im Mai 1893 die pharmazeutische Staatsprüfung bestand. Das darauffolgende Wintersemester bezog ich, um mich weiter dem Studium der Chemie zu widmen, die Universität Strassburg, woselbst ich zwei Semester studierte. Wintersemester 1894/95 siedelte ich nach Erlangen über und arbeitete seitdem im Laboratorium für angewandte Chemie bei Herrn Professor Dr. Beckmann, woselbst ich vorliegende Arbeit ausführte.